

REC'D 15 AUG 2003

WIPO PCT

#2
PCT/JP 03/08265

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月12日
Date of Application:

出願番号 特願2002-204591
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-204591]

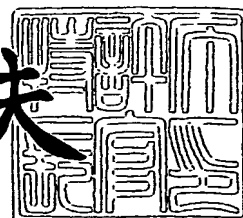
出願人 出光興産株式会社
Applicant(s): 出光テクノファイン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 IDK1421A

【提出日】 平成14年 7月12日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C09K 5/02

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

 【氏名】 阿部 和明

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 6 6 0 番地

 【氏名】 佐野 真弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000183646

 【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 500242384

 【氏名又は名称】 出光テクノファイン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100086759

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 喜平

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 013619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0200131

 【包括委任状番号】 0208111

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

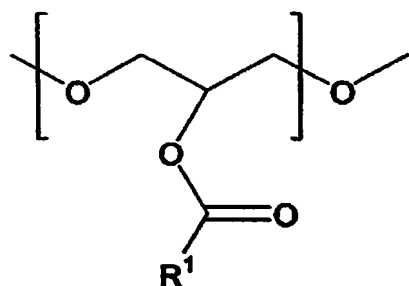
【発明の名称】 ポリエーテル蓄熱材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエーテルである主鎖と、結晶化し得る側鎖とを有するユニットを、主構成成分とするポリマー又はオリゴマーであるポリエーテル蓄熱材料。

【請求項 2】 前記ユニットが、式 (1) で示される請求項 1 に記載のポリエーテル蓄熱材料。

【化 1】

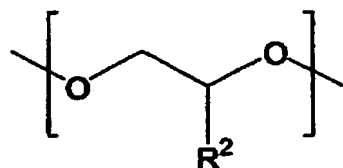


(1)

(式中、R¹ は、炭素数 11 以上の炭化水素基から選択される少なくとも一種類である。)

【請求項 3】 前記ユニットが、式 (2) で示される請求項 1 に記載のポリエーテル蓄熱材料。

【化 2】



(2)

(式中、R² は、炭素数 14 以上の炭化水素基から選択される少なくとも一種類である。)

【請求項 4】 R^1 又は R^2 が、直鎖アルキル基である請求項 2 又は 3 に記載のポリエーテル蓄熱材料。

【請求項 5】 融点が $-10 \sim 100^\circ\text{C}$ で、潜熱が 50 J/g 以上である請求項 1～4 のいずれかに記載のポリエーテル蓄熱材料。

【請求項 6】 融点と凝固点の差が 15°C 以内である請求項 1～5 のいずれかに記載のポリエーテル蓄熱材料。

【請求項 7】 TGA-DTA 測定装置で測定した空気中での 5% 重量減少温度が 200°C 以上である請求項 1～6 のいずれかに記載のポリエーテル蓄熱材料。

【請求項 8】 前記ポリマー又はオリゴマーの重量平均分子量 M_w が、1,000～2,000,000 である請求項 1～7 のいずれかに記載のポリエーテル蓄熱材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、蓄熱材料に関し、特に、衣料品、寝具、皮革、建材又は食品包装材等を使用される蓄熱材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、温度変化の著しい環境において着用される衣服、例えば防寒衣料やスポーツ衣料等において使用される衣服には、保温性の向上を目的として、様々の材料が利用されている。

例えば、各種綿材料、羽毛、フェザーを断熱材として用いる衣料、衣料内部にアルミニウム等の輻射熱反射膜を付加する衣料、吸水により発熱する材料等が具体化されている。

【0003】

また、外気温度の変化に対し、温度調節機能を付与するものとして、蓄熱材料を使用する方法がある。

このような蓄熱材料として、例えば、オクタデカン等の低分子量の結晶性化合

物があり、その相変化熱（融解、凝固）を利用して温度調節する。

しかし、かかる化合物は潜熱は大きいのが、融解すると粘度が低く流動性が大きくなるため、漏洩、流出の問題を抱えていた。また、低分子量であるため、沸点が低く、熱加工時に蒸発してしまう問題もあった。

【0004】

そこで、特開昭58-55699号公報、特開平1-85374号公報、特開平2-182980号公報等に示されるように、上記の低分子化合物を、マイクロカプセルに封入する試みがなされた。即ち、低分子化合物を含むマイクロカプセルを、布に塗布して固着したものや、このマイクロカプセルを含有する合成樹脂を紡糸し、得られた繊維を布地としたものが具体化されていた。

しかし、かかるマイクロカプセルを用いた技術にも、以下の多くの問題があった。

- ① マイクロカプセルを素材に均一に付着させることが難しく、十分な機能を発揮できない。
- ② 接着剤を塗布して固着させた場合、保温性は向上するものの、バインダの影響により保湿性は低下する場合があります、衣服としての快適性が損なわれる。
- ③ マイクロカプセルは構造上ある程度の大きさを有するため、フィルム、シート化する際、薄膜化が困難である。
- ④ マイクロカプセル素材が着色している。
- ⑤ マイクロカプセルからホルムアルデヒドが発生する場合がある。
- ⑥ フィルム、シート化の際、圧力等によりマイクロカプセルが破砕するため成形性が悪く、マイクロカプセルの破壊により、内部の融解した液体が染み出てくる。

【0005】

一方、高分子の主鎖の相転移を利用した蓄熱性高分子が開発されている（特開昭57-76078号公報、特開昭58-27773号公報等）。

しかし、このような蓄熱性高分子は、融点が高く実用化に適さなかった。例えば、高密度ポリエチレンの場合は融点が110～130℃である。さらに、融点を調節することも困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記課題に鑑み、加工が容易で優れた蓄熱性を有する蓄熱材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

この課題を解決するために本発明者らは、主鎖がポリエーテルであって、側鎖に結晶性部分を含むポリマー又はオリゴマーが、所望の温度範囲で相転移し、かつ潜熱が大きく、蓄熱材料として適していることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

本発明によれば、ポリエーテルである主鎖と、結晶化し得る側鎖とを有するユニットを、主構成成分とするポリマー又はオリゴマーであるポリエーテル蓄熱材料が提供される。

【0009】

【発明の実施の態様】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリエーテル蓄熱材料は、ポリエーテルである主鎖と、結晶化し得る側鎖とを有するユニットを、主構成成分とするポリマー又はオリゴマーである。

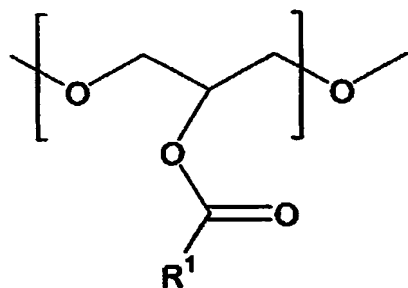
側鎖は、結晶化できれば特に限定はされない。

【0010】

具体的なポリエーテル蓄熱材料としては、式(1)に示すユニットを有するポリグリセリン系、又は式(2)に示すユニットを有するポリアルキレングリコール系が挙げられる。

【0011】

【化3】

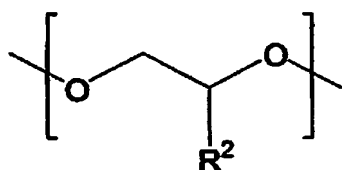


(1)

(式中、 R^1 は、炭素数11以上の炭化水素基から選択される少なくとも一種類である。)

【0012】

【化4】



(2)

(式中、 R^2 は、炭素数14以上の炭化水素基から選択される少なくとも一種類である。)

【0013】

R^1 又は R^2 は、好ましくは上記の炭素数を有する直鎖アルキル基である。具体例としては、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ヘンエイコシル基、ドコシル基、トリコシル基等が挙げられる。

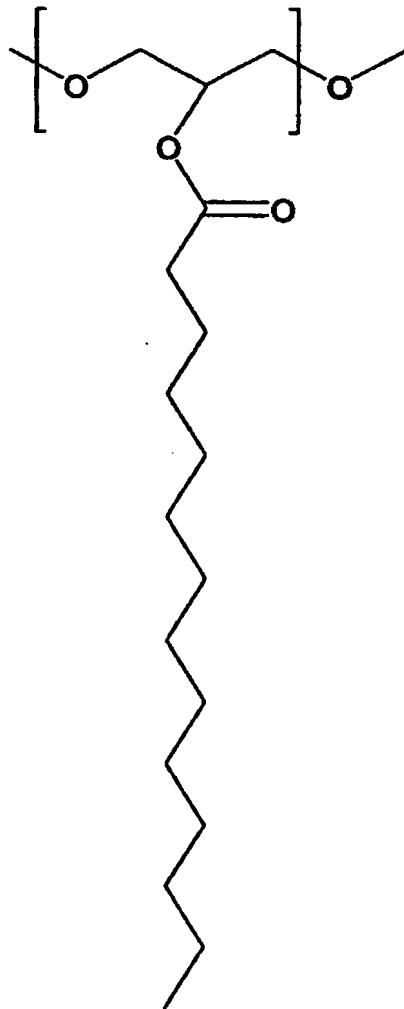
特に好ましいのは、トリデシル基(C13)、ペンタデシル基(C15)、ヘプタデシル基(C17)、ヘンエイコシル基(C21)である。

【0014】

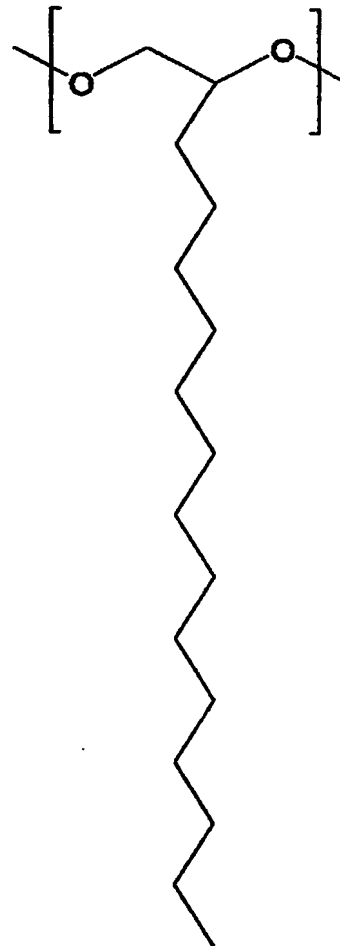
例えば、 R^1 が炭素数13のトリデシル基、 R^2 が炭素数14のテトラデシル基であるときは、本発明の蓄熱材料は、それぞれ式(3)又は式(4)に示すユニットを有する。

【0015】

【化5】



(3)



(4)

【0016】

上記のような構成において、所定の温度で、主鎖は結晶化しないが、長い側鎖同士が互いに結晶化し得る。

【0017】

ポリグリセリン系蓄熱材料の例としては、デカグリセリンーラウリン酸 (C1

2) 反応物、デカグリセリンーミリスチン酸 (C14) 反応物、デカグリセリンーパルミチン酸 (C16) 反応物、デカグリセリンーステアリン酸 (C18) 反応物、デカグリセリンーベヘン酸 (C22) 反応物等が挙げられる。このうち、好ましいのは、デカグリセリンーミリスチン酸反応物、デカグリセリンーパルミチン酸反応物、デカグリセリンーステアリン酸反応物、デカグリセリンーベヘン酸反応物である。

【0018】

また、ポリアルキレングリコール系蓄熱材料の例としては、ドデシレンオキシド、テトラデシレンオキシド、ヘキサデシレンオキシド、オクタデシレンオキシド等のアルキレンオキシドの重合物等が挙げられる。このうち、好ましいのは、ヘキサデシレンオキシド、オクタデシレンオキシド等の重合物である。

【0019】

ポリエーテル蓄熱材料の重量平均分子量 M_w は、好ましくは、1,000~2,000,000、より好ましくは1,500以上であり、1,000,000以下である。 M_w が1,000未満では、融解時の粘度が低くなりすぎ、ベトツキ等の原因となる場合がある。また、種々の加熱加工処理を行う際に、蒸発し易く、加工効率が悪くなる場合がある。一方、2,000,000を超えると、蓄熱材料としての流動性が悪化するため、塗工、紡糸、成形加工性が低下する場合がある。

【0020】

本発明のポリエーテル蓄熱材料は、本発明の特性を損なわない範囲において、側鎖の官能基を変えることにより、所望の機能を発揮させることもできる。

【0021】

例えば、本発明のポリエーテル蓄熱材料は側鎖として長鎖炭化水素を有するため疎水性が高いが、アルコール等の親水性官能基を含ませることにより、親水性を高めることができる。その結果、蓄熱材料を基材等に塗布するとき基材等に対する密着性が向上する。

【0022】

ポリエーテル蓄熱材料の融点、即ち、側鎖が非結晶化する温度は、好ましくは

-10~-100℃、より好ましくは0℃以上、80℃以下であり、さらに好ましくは10℃以上、50℃以下である。融点が100℃を超えると、蓄熱材料は日常の使用雰囲気下において、常に固体状態で存在するため、昇温時に結晶化熱を吸収する性質を利用することができないため、蓄熱材料の機能を十分に果たし難くなる。

また、融点が-10℃未満では、日常の使用雰囲気下において、蓄熱材料は常に液体状態で存在するため、凝固時に熱を放出する性質を利用できないため、蓄熱材料の機能を十分に果たし難くなる。

【0023】

ポリエーテル蓄熱材料の融点と凝固点の差は、好ましくは15℃以内である。15℃より大きくなると、吸熱、放熱する間隔が広いため、蓄熱材料として所望の狭い温度範囲で機能を発揮し難くなる。

【0024】

ポリエーテル蓄熱材料の潜熱は、好ましくは50 J/g以上、より好ましくは60 J/g以上、さらに好ましくは80 J/g以上である。潜熱が50 J/g未満では蓄熱材料としての効果が不十分となる恐れがある。また、通常200 J/g以下である。

【0025】

本発明のポリエーテル蓄熱材料は、所定の温度範囲で、側鎖が可逆的に結晶化、非結晶化の相転移をする。側鎖が非結晶化すれば、蓄熱材料に流動性が出てくる。

そこで、蓄熱材料の75℃での粘度は、好ましくは20 mm²/s以上、より好ましくは30 mm²/s以上である。20 mm²/s未満では蓄熱材料が漏洩する恐れがあり、布地のベタツキ等の原因となる。

【0026】

ここで、融点、凝固点及び潜熱とは、それぞれ示差走査熱量測定(DSC)で測定し、融点は融解ピークの頂点の温度を、凝固点は結晶化ピークの頂点の温度を意味する(JIS K 7121)。尚、融点は一度融解ピーク終了時より高い温度まで加熱し、所定温度まで冷却した後、再度加熱した時に得られる融解ピ

ークの頂点の温度を融点とした。

【0027】

また、本発明のポリエーテル蓄熱材料は、TG-DTA測定装置で測定した空気中の5%重量減少温度が200℃以上、好ましくは240℃以上である。200℃未満では、加熱加工処理時に蒸発する恐れがある。尚、5%重量減少温度とは、蓄熱材料を加熱して、全体の5重量%が減少したときの温度である。

【0028】

本発明のポリエーテル蓄熱材料に用いるポリマー又はオリゴマーの製造方法は、特に限定されない。例えば、ポリグリセリン系蓄熱材料は、ポリグリセリン（ポリエーテル主鎖）に存在する水酸基と、直鎖アルキル基を有するカルボン酸（側鎖）のカルボキシル基とを、公知のエステル化反応を用いて反応させることにより製造できる。

一方、ポリアルキレングリコール系蓄熱材料は、アルキレンオキシドを開環重合することにより製造できる。

【0029】

本発明のポリエーテル蓄熱材料は、所望の温度範囲において、側鎖の凝集解離により相変化（融解、凝固）し、その際、大きな潜熱を放出又は吸収する。従って、この蓄熱材料は、外気温度が上昇すると熱を吸収して融解し、外気温度が低下すると熱を放出して凝固するので、外気温度の変動を和らげ一定の温度が保たれやすく、蓄熱材料として極めて有用である。

【0030】

この他に、本発明のポリエーテル蓄熱材料は、以下の効果を有し得る。

- ① 高分子量なので、蒸発、漏洩の問題がない。
- ② 樹脂なので、塗布、練り込み、繊維化が可能であり、加工が容易である。
- ③ 側鎖の長さを調節することにより、融点を容易に調節できる。
- ④ 主鎖をポリエーテルにすることにより、屈曲性を上げ、柔軟性を付与できる。
- ⑤ 側鎖の官能基を変えることにより、他の機能を付与できる。
- ⑥ 融解時に液の滲み出しがない。

⑦ 主鎖結晶型に比べ、相転移がシャープである。

【0031】

上述したように、本発明のポリエーテル蓄熱材料は、温度調整機能を有するため、体の周囲に接触又は非接触して用いて、体温に対して温度調節するのに適する。

具体的には、スキーウェア、レインウェア等のスポーツ衣料、靴下、パステイストッキング、シャツ、背広等の一般衣料、中綿等の寝具、手袋、靴材、保温保冷が要求される食品包装材、建材、自動車内装材家具用繊維製品等に好適に使用される。

例えば、本発明のポリエーテル蓄熱材料は、高温の部屋に入った場合、重合体が潜熱を奪うため、外気温度の影響を受けることが少なく衣類温度の上昇を防止できる。また、低温の部屋に入った場合、重合体が固化しその際凝固熱を発生するため、衣類の温度低下を防止できる。従って、いわゆる温度調節機能を有する繊維製品として、防寒着、スポーツ衣料等に使用できる。

また、家具用、自動車用繊維製品等にあつては、人体の接触する部位で、体温での基材の温度上昇速度を緩和でき、特に夏場では快適な素材となり得る。

【0032】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例における特性の測定方法は以下の通りである。

(1) 分子量: GPC測定装置(日本分光社製)にて、テトラヒドロフランを溶媒として測定した。分子量はポリスチレン換算で計算した。

(2) 融点, 凝固点, 潜熱: 示差走査熱量計(DSC-7: パーキンエルマージャパン社製)にて、試料量: 3mg, 昇温, 降温速度: 10℃/分で測定した。

(3) 溶融粘度: 動粘度(単位 mm^2/s)(JIS-K2283)を40℃、50℃及び75℃で測定した。

(4) 5%重量減少温度: TG-DTA装置(セイコーインスツルメント社)にて、試料量: 3mg, Air流速: 300ml/分の条件で測定した。

【0033】

実施例 1

デカグリセリンーミリスチン酸 (C14) 反応物を、以下の方法により合成した。

- ① 2 L セパラブルフラスコ (4 口) に、窒素導入管、攪拌装置、ディーンスターク水分離装置を付けた。このとき、水分離装置は 60-70℃ に保温した。
- ② フラスコに、デカグリセリン 310 g とミリスチン酸 (固体) 1,090 g を仕込んだ。
- ③ 窒素をゆっくり流しながら、マントルヒーター (100℃) で加熱し、ゆっくり攪拌して固体を溶解させた。
- ④ 溶解して均一な溶液になった後、ヒーターの温度を徐々に上げ、攪拌を続けた。このとき、160-170℃ 付近から水の流出が始まり、同時にミリスチン酸もトラップに出てくるため、固化して詰まらせないようにしながら水を除去した。そして、そのまま内温を 180℃ 程度に調節しながら反応を続けた。
- ⑤ 5-6 時間後、ヒーターの温度を、内温が 240℃ 程度になるまで上げ、そのまま 2-3 時間攪拌を続けた。
- ⑥ 水の留出が認められなくなったら、水分離装置を減圧蒸留装置に付け替え、20 mmHg 程度で軽質分をカットした。
- ⑦ フラスコをヒーターからはずし、攪拌しながら 80℃ 程度まで放冷した。
- ⑧ 内容物を金属製のパットにあげ、さらに冷却し、固化させた後、粉碎してフレーク状の固体 1,210 g を得た。

NMR 分析の結果、デカグリセリンの反応点 12 個所に対し、平均 10 ユニットのミリスチン酸がエステル結合したものであることが確認された。分析データを表 1 (n=14) に示す。

【0034】

【表 1】

化学シフト値/ppm	プロトン数	帰属
0. 88 (トリプレット)	30	カルボン酸 CH_3
1. 25 (ブロード)	$20 \times (n-4)$	カルボン酸 $\text{CH}_2 \times (n-4)$
1. 60 (ブロード)	20	カルボン酸 CH_2
2. 30 (ブロード)	20	カルボン酸 $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$
3. 58 (ブロード)	36	グリセロール CH_2-O
4. 13 (ブロード)	4	末端グリセロール $\text{CH}_2-\text{OC}=\text{O}$
4. 33 (ブロード)		
5. 09 (ブロード)	10	グリセロール $\text{CH}-\text{OC}=\text{O}$, $\text{CH}-\text{OH}$
5. 18 (ブロード)		

尚、後述する実施例 2 ($n=16$)、実施例 3 ($n=18$)、実施例 4 ($n=22$) で得られた反応物についても同様に NMR 分析したところ、表 1 と同様の化学シフト値が得られ、その強度が炭素数に応じて異なっていた。

【0035】

重量平均分子量は 2, 750 であった。

各特性を測定した。その結果を表 2 に示す。

尚、参考として、オクタデカンの特性も合わせて示す。

【0036】

実施例 2

ミリスチン酸の代わりにパルミチン酸を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で合成を行ない、デカグリセリン-パルミチン酸 (C16) 反応物を得た。

重量平均分子量は 2, 899 であった。

各特性を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0037】

実施例 3

ミリスチン酸の代わりにステアリン酸を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で合成を行ない、デカグリセリン-ステアリン酸 (C18) 反応物を得た。

重量平均分子量は 3, 151 であった。

各特性を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0038】

実施例 4

ミリスチン酸の代わりにベヘン酸を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で合成を行ない、デカグリセリンーベヘン酸 (C 2 2) 反応物を得た。

重量平均分子量は 3, 396 であった。

各特性を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0039】

実施例 5

ミリスチン酸の代わりにラウリン酸を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で合成を行ない、デカグリセリンーラウリン酸 (C 1 2) 反応物を得た。

重量平均分子量は 1, 927 であった。

各特性を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0040】

【表 2】

	作製した反応物	R ¹	M _w	融点 (°C)	凝固点 (°C)	ΔT (°C)	潜熱 (J/g)	熔融粘度 (mm ² /s)	5%重量減少 温度 (°C)
実施例 1	デカグリセリン- ミリスチン酸反応物	C13	2,750	35	25	10	84	38.61 (75°C)	235
実施例 2	デカグリセリン- パルミチン酸反応物	C15	2,899	48	39	9	98	43.03 (75°C)	242
実施例 3	デカグリセリン- ステアリン酸反応物	C17	3,151	58	50	8	108	46.07 (75°C)	243
実施例 4	デカグリセリン- ベヘン酸反応物	C21	3,396	71	63	8	121	54.04 (75°C)	252
実施例 5	デカグリセリン- ラウリン酸反応物	C11	1,927	14	5	9	61	33.50 (75°C)	215
参考	オクタデカン	—	254*	30	20	10	225	4.103 (40°C)	145
								3.330 (50°C)	
								2.160 (75°C)	

M_w: 重量平均分子量

ΔT: 融点-凝固点

*: 分子量

【0041】

参考として記載したオクタデカン低分子であることから、融解時の粘度が非常に低く、使用に耐えないことが分かる。さらに、オクタデカンは蒸発温度（5%重量減少温度）も非常に低い。

【0042】

分析例

実施例1～4で得られた反応物の側鎖の結晶状態を、X線回折装置（ガイガーフレックス、リガク社製）により分析した。側鎖間、側鎖長に相当する規則正しいピークが確認された。

結晶化度はピーク分離法により求めた。結果を表3に示す。

【0043】

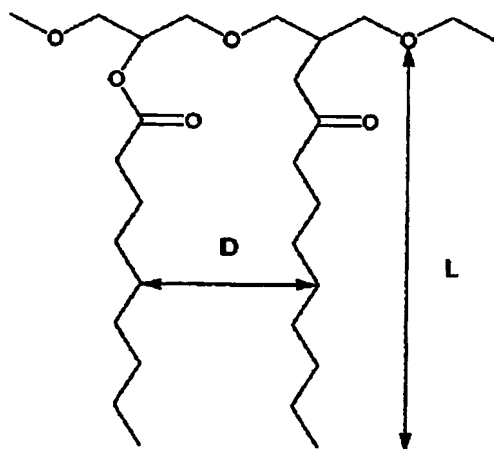
【表3】

	作製した反応物	R ¹	Mw	融点 (℃)	側鎖間D (Å)	側鎖長L (Å)	結晶化度 (%)
実施例1	デカグリセリンー ミリスチン酸反応物	C13	2,750	35	4.2	31.5	38
実施例2	デカグリセリンー パルミチン酸反応物	C15	2,899	48	4.1	33.7	52
実施例3	デカグリセリンー ステアリン酸反応物	C17	3,151	58	4.1	37.4	59
実施例4	デカグリセリンー ベヘン酸反応物	C21	3,396	71	4.1	43.7	70

Mw：重量平均分子量

D：側鎖間距離

L：側鎖長



【0044】

【発明の効果】

本発明によれば、加工が容易で優れた蓄熱性を有する蓄熱材料を提供することができる。

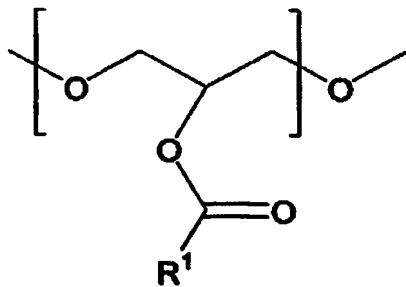
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加工が容易で優れた蓄熱性を有する蓄熱材料を提供する。

【解決手段】 ポリエーテルである主鎖と、結晶化し得る側鎖とを有するユニットを、主構成成分とするポリマー又はオリゴマーであるポリエーテル蓄熱材料。具体的には、式(1)に示すユニットを有するポリグリセリン系、又は式(2)に示すユニットを有するポリアルキレングリコール系が挙げられる。側鎖が、 $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、大きな潜熱を伴って、非結晶化又は結晶化するので、蓄熱材料として適している。

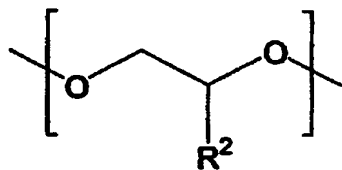
【化1】



(1)

(式中、 R^1 は、炭素数11以上の炭化水素基から選択される少なくとも一種類である。)

【化2】



(2)

(式中、 R^2 は、炭素数14以上の炭化水素基から選択される少なくとも一種類である。)

【選択図】 無し

特願 2002-204591

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000183646]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

氏 名

出光興産株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 0 4 5 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 0 2 4 2 3 8 4]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 6 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号

氏 名

出光テクノファイン株式会社